

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-219243

⑬ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)11月1日
C 08 L 23/16		6609-4J	
C 08 K 5/21		6681-4J	
// C 08 K 9/04		6681-4J	
D 06 M 13/18		6768-4L	
13/48		6768-4L	
15/693		6768-4L	
(C 08 L 23/16		6609-4J	
67:00		8118-4J	
63:00		6958-4J	
9:00		6681-4J	
61:12)		6946-4J	

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 エチレン・プロピレン系共重合体ゴム組成物補強用ポリエステル系合成繊維材料の接着性改良法

⑯ 特 願 昭59-75036

⑰ 出 願 昭59(1984)4月16日

⑱ 発 明 者 高 田 忠 彦 茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社繊維加工研究所内

⑲ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪市東区南本町1丁目11番地

⑳ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

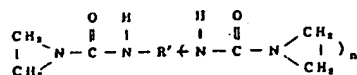
明 細 書 (案)

1. 発明の名称

エチレン・プロピレン系共重合体ゴム組成物補強用ポリエステル系合成繊維材料の接着性改良法

2. 特許請求の範囲

1. ポリエステル系合成繊維材料に、少くとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を付着せしめた後、150～260℃で熱処理し、その後の工程で一般式



(式中Rは、芳香族又は脂肪族の炭化水素残基、nは0、1又は2)で換わされるエチレン炭素化合物と、ポリブタジエンラテックス又はブタジエンを主成分とし、ステレン成分を30重量%まで共重合してなるステレン・ブタジエン共重合体ラテックス、並びにスチ

レン、ブタジエン及びビニルピリジンの各成分を共重合してなる3元共重合体ラテックスを配合したゴムラテックスを使用したレゾルシン・ホルムアルデヒドラテックスを含む接着剤で処理し、次いで150～260℃で熱処理することを特徴とするエチレン・プロピレン系共重合体ゴム組成物補強用ポリエステル系合成繊維材料の接着性改良法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の属する技術分野)

本発明は、ポリエステル系合成繊維材料の接着性改良法に関するものであり、詳しくは、エチレン・プロピレン系共重合体ゴム組成物、特にエチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマーゴム組成物(略称:EPDM)とその補強用として使用するポリエステル系合成繊維材料との接着性を改良する方法に関するものである。

(発明の技術的背景と問題点)

ポリエステル系合成繊維材料は、一般に強度、耐衝撃性、寸法安定性等の諸性質が優れて

いるので、自動車タイヤ、コンベアベルト、Vベルトあるいはホース等のゴムの補強用材料として適した材料となっている。一方、エチレン・プロピレン系共重合体ゴム組成物、特に、エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマーゴム組成物は、耐オゾン性、耐食性、耐熱性、耐水蒸気性、耐薬品性、耐油性等が他の合成ゴムに比べて優れており、その点では、一般産業用途に適性があり、さらに、比重が低い(0.885)のために、軽量化素材としても注目されている。

しかしながら、エチレン・プロピレン系共重合体ゴム組成物は、化学的に不活性であるために、ポリエステル系合成繊維材料を補強材料として組合せて使用する場合に、他の合成ゴムに比べて、接着性が極めて低く、したがって、その使用が制限されているのが現状である。

そこで従来から、上記の接着性を改良するために、種々の方法が試みられている。例えば、エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー(EFDM)ハロゲン化合物の水分散液とレゾル

シン・ホルムアルデヒド・ラタックス液(BFL)とからなる接着液を用いる方法(特公昭46-22358号)やエチレン・ジエン・ターポリマー(EFDM)の水分散液と、レゾルシン・ホルムアルデヒド・ラタックス液(RFL)とからなる接着液を用いる方法(特公昭47-43630号)更には、レゾルシン・ホルムアルデヒド・ラタックス液(BFL)とスルホハロゲン化ポリマーの有機溶剤液又は水分散液を用いる方法(特開昭57-705475号)等が提案されている。

これらの方法によれば、接着力の向上には、一定の効果が認められる場合もあるが、Vベルト等を使用するには、まだ不充分であり、その上、接着剤としての安定性が劣つたり、従来法に比較して著しくコストアップになるなど種々の問題点があり、実用に供し得ない場合が多かつた。

また、メチレン善発生剤をエチレン・プロピレン系共重合体ゴム組成物に添加する方法(特開昭55-59950号)も提案されており、この

方法によれば、可成り高いレベルの接着力が得られるが、接着と接着しない部分にまで添加剤を加えなければならぬため、ゴム組成物の特性を劣化させるうえ、コストアップになるという問題があつた。

更に、ポリブタジエンラタックス又はスチレン・ブタジエン共重合体ラタックスとスチレン・ブタジエン・ビニルピリジン3元共重合体ラタックスとを含むゴムラタックスを使用したレゾルシン・ホルムアルデヒドラタックスに、2,6-ビス(2',4'-ジヒドロキシーフェニル)-4-クロロフェノールのようなフェノール系化合物を添加した接着剤を、エチレン・プロピレン系共重合体ゴム組成物と合成繊維との接着に用いることも提案されている(特開昭58-19375号)が、この接着剤でも十分満足できる高次の接着性を得ることが困難である。

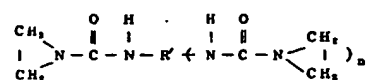
〈発明の目的〉

本発明の目的は、上記のような問題点を解消し、ポリエステル系合成繊維材料とエチレン・

プロピレン系共重合体ゴム組成物との接着性能を改良する接着処理法を提供することにある。

〈発明の構成〉

本発明は、ポリエステル系合成繊維材料に、少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を付着せしめた後、150~260℃で熱処理し、その後の工程で一般式



(式中Rは、芳香族又は脂肪族の炭化水素残基、nは0、1又は2)で表わされるエチレン尿素化合物と、ポリブタジエンラタックス又は、ブタジエンを主成分とし、スチレン成分を30重量%まで共重合してなるスチレン・ブタジエン共重合体ラタックス並びに、スチレン・ブタジエン及びビニルピリジンの各成分を共重合してなる3元共重合体ラタックスを配合したゴムラタックスを使用したレゾルシン・ホルムアルデヒドラタックスを含む接着液で処理し、次の

で150～260℃で熱処理することを特徴とするエチレン・プロピレン系共重合体ゴム組成物、特にエチレン・プロピレン・ジエンターポリマーゴム組成物(EPDM)とその補強用ポリエステル系合成繊維材料との接着性を改良する方法である。

本発明で使用するポリエステル系合成繊維は、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコールの如きグリコール類の一種又は、それ以上と、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタリン2,6ジカルボン酸、アジピン酸の如き芳香族又は脂肪族のジカルボン酸、もしくは、それ等の誘導体の一種又はそれ以上と反応させて得られる酸状ポリエステルから作られる繊維である。

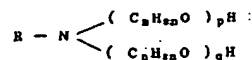
その代表例として、エチレングリコールとテレフタル酸との反応によつて得られる高分子量のポリエチレンテレフタレート繊維があげられる。

本発明の最初の処理工程であるエポキシ化合

物による処理は、任意の形態の繊維材料に施すことができる。例えば、紡糸工程の油剤に混合して処理してもよいし、延伸後剥取前に処理してもよい。

又コード織布とした後で処理してもよい。

何れの場合にも、エポキシ化合物は、エポキシ硬化剤と併用して処理してもよい。この場合には、エポキシ化合物と同溶剤として、同時に繊維材料に付与してもよいし、それぞれ別溶剤として、例えば、エポキシ硬化剤は、紡糸工程で付与し、エポキシ化合物は、延伸後に付与するようにしてもよい。エポキシ硬化剤としては、特公昭57-53912号に示されているような下記一般式で表わされる高級脂肪族の第3級アミンが代表例としてあげられる。



(式中Rは炭素数8～22の飽和又は不飽和のアルキル基、nは2又は3、p及びqは1～30の整数)

ポリエステル系合成繊維材料をエポキシ化合物で処理した後、例えば、スリットヒーター、オーブン、加熱ローラー等の任意の加熱手段を用いて、150～260℃で熱処理する。

ゴム補強用ポリエステル系合成繊維を製造する場合には、紡糸、延伸後200℃前後で熱処理するのが普通であり、エポキシ化合物をこの熱処理以前に付与しておけば、本発明の熱処理を、この延伸後熱処理工程で兼ねさせることができる。

熱処理に必要な時間は、処理温度に依存し、150～260℃の温度範囲では、1～240秒間が適当である。

エポキシ化合物は、繊維材料に対して通常0.05～2.0重量部付着するように調整する。エポキシ硬化剤を併用する場合には、エポキシ化合物100重量部に対して5～30重量部の割合で用いるのが適当である。

本発明で用いられるエポキシ化合物は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物で

あり、具体的に言えば、グリシジル基を有する化合物、例えば、アルコール性又は、フェノール性水酸基を有する化合物とエピハロヒドリンとの反応生成物があげられる。

アルコール性水酸基を有する化合物としては、エチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ジエチレングリコール、ソルビトール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等であり、フェノール性水酸基を有する化合物としては、レゾルシン、カアコール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、又は、フェノール誘導体、例えば、フェノール、クレゾール、レゾルシン等のフェノール類とホルムアルデヒドとの縮合物などがあげられる。

以上のように、ポリエステル系合成繊維材料をエポキシ化合物で処理して、熱処理を施した後、更にエチレン炭素化合物とポリブタジエンラフタス又は、ブタジエン成分にスチレン成

本発明で使用するゴムラテックスは、ポリブタジエン・ラテックス又はスチレン・ブタジエンラテックス及び、スチレン・ブタジエン・ビニルピリジンラテックスを併用するものであるが、更にその他に、ブタジエン・ビニルピリジンラテックス、アクリロニトリルラテックス

ステレン・ブタジエン・ビニルピリジン・ラ
タックスは、その各成分の共重合比率（S+Vp）
／B（S：ステレン、B：ブタジエン、Vp：
ビニルピリジン）が30／60（重量比）以下
の範囲にある共重合体であることが望まし

本発明で用いられるエチレン炭素化合物は、

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N} - \text{C} - \text{N} - \text{R}' \leftarrow \text{N} - \text{C} - \text{N} \\ | \quad \quad | \quad \quad | \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{CH}_3$$

エチレン尿素化合物とレゾルシン・ホルムアルデヒド・ラタツクスとを含む複液系は、まず分液瓶により水中に分散されたエチレン尿素化合物とゴムラタツクスを混合し、次いであらかじめ初開破合したレゾルシン・ホルムアルデヒド

ド酸と混合するか、あるいは、エチレン尿素化合物とレゾルシン・ホルムアルデヒド液とをまず混合し、次いで、ゴムラタックスを混合するか、又はレゾルシン・ホルムアルデヒド・ラタックスを調製後、エチレン尿素化合物水分散液を添加混合することにより調製される。

ゴムラタックスの混合方法には、特に制約はなく、ポリブタジエン・ラタックス又はスチレン・ブタジエン・ラタックスとスチレン・ブタジエン・ビニルピリジン・ラタックスを、あらかじめ混合してもよいし、それぞれのラタックスを順次添加して行つてもよい。

調製されたレゾルシン・ホルムアルデヒド・ラタックス液は、通常15～25℃で、16時間以上熱成して使用されるが、本発明の場合には、未熱成の状態で、調製後直ちに使用することも出来る。更に、レゾルシン・ホルムアルデヒド・ラタックス液を調成して熱成した後、使用時に、エチレン尿素化合物を添加混合して使用することも可能である。

ポリエステル系繊維材料はエチレン・プロピレン系共重合体ゴム組成物と加熱・加圧下に加熱・硬化せられる。

上記のエチレン・プロピレン系共重合体ゴム組成物は、主としてエチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマーゴム組成物であり、ジエン成分としてはジシクロペンタジエン、メチルトラヒドロインデン、メチレンノルボネン、エチリデンノルボネン、1,4-ヘキサジエン等の化合物が使用される。

ジエン成分の量としては、沃濃縮で3～25重量%が使用される。エチレン・プロピレン・ジエンの三元共重合体中のエチレンとプロピレンの共重合比は、プロピレン含量は10～70モル%であるが、用途に応じてエチレン、プロピレン、ジエン各成分の比率が決定され、公知の方法で製造されたものを使用する。

(発明の作用)

本発明によつて、エチレン・プロピレン系共重合体ゴム組成物に対して、ポリエステル系合

上記接着剤の濃度は、15～25重量%に調整されるが、使用時に、ポリエステル系合成繊維材料に対する付着量に対応して適切な濃度に希釈して使用される。

エポキシ化合物で処理された後、熱処理を施されたポリエステル系繊維材料を、上記のようにして調整されたエチレン尿素化合物を含むレゾルシン・ホルムアルデヒド・ラタックス接着剤で処理し、100～150℃で0.5～10分間乾燥した後、更に、150～260℃で0.5～5分間熱処理し、硬化反応を行わせる。この場合、150℃未満では、接着力が充分に発現せず、260℃を超えると繊維材料の強度が低下し、或は硬さが増す。

ポリエステル系合成繊維材料への接着剤液形成の付着量は、用途によつて異なるが、1～10重量%の範囲内であればよく、好ましくは1.5～8.0重量%である。

エチレン尿素化合物を含むレゾルシン・ホルムアルデヒド・ラタックス接着剤で処理された

合成繊維が良好な接着性を示す理由は、明らかでない点もあるが、次の理由によるものと推察される。

即ち、まず、エポキシ化合物による処理で、ポリエステル系合成繊維の末端カルボキシル基又は水酸基と反応するか、又は、内部拡散して調製、重合、硬化し、投与効果により強固な水酸基の多いエポキシ皮膜をつくり、接着剤レゾルシン・ホルムアルデヒド・ラタックスと良好に縮れ、且つエポキシ皮膜の水酸基と反応しており、添加されているエチレン尿素は更に接着剤のレゾルシン・ホルムアルデヒド成分とも反応もしくは相互作用、更に自己重合して接着剤硬化の構築力を著しく高める作用をしていると推察される。

又レゾルシン・ホルムアルデヒド・ラタックス中のラタックス成分であるポリブタジエン・ラタックス又はブタジエンを主成分とし、スチレン成分を30重量%まで共重合してなるスチレン・ブタジエン共重合体ラタックスは、接着

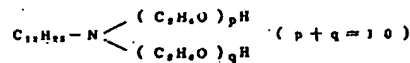
体のエチレン・プロピレン系共重合体ゴム組成物と比較的近い溶解度指数(ソリユビリティー・パラメーター)を有しており、加熱時に、相互拡散し、共加硫することにより、接着剤層とゴム間の接着力が向上しているものと考えられる。又、スチレン・ブタジエン・ビニルピリジンラタックスもポリブタジエンラタックス又はスチレン・ブタジエン共重合体ラタックスと略同様の効果を示すが、むしろポリエスチル系繊維材料との相互作用が接着剤層の接着力向上に因与しているものと考えられる。

〈本発明の効果〉

以上の如く、本発明の処理方法によつて処理されたポリエスチル系繊維材料は、エチレン・プロピレン系共重合体ゴム組成物に対してゴム付着率及び接着力が高く極めて強固な接着力を示し、特に、ホース用コード等エチレン・プロピレン系共重合体ゴム組成物が通している用途において、極めて顕著な効果が得られる。

〈実施例〉

ウリルアミン・エチレンオキサライド1.0モル付加物



を混合分散せしめ、溶媒紡糸されたポリエチレン・テフタレート繊維に、エチレンジグリコール・ジグリシジル・エーテルの付着率が0.5重積多となるように付着させ、延伸後200℃で熱処理し、1000 de/250 filの糸条を得た。次いでこのポリエチレン・テフタレート繊維を3本捻合せて、捻数10 T/10 cmの合糸コードとした。

一方、10多可性ソーダ水溶液10g、28多アンモニア水溶液30gを水260gに加え、充分攪拌した後、この水溶液中に、あらかじめ酸性溶液中で重合させたレゾルシン・ホルムアルデヒド初期縮合物(アセトン40多溶液)60gを添加して、充分に攪拌し、分散させる。

次に、ニポール2518 FS(日本セオン社商品、40多水分散液)スチレン・ビニルピリジンラタ

以下実施例により、本発明を更に詳細に説明する。

尚、実施例において、T-接着力は、繊維材料とゴムとの接着力を示すもので、処理コードをゴムブロック中に埋込んで加圧下で、150℃で30分間加熱し、次いで、コードをゴムブロックから200 mm/分の速度で引抜き、その時検出される荷重をkg/cmで表わしたものである。又、ブライ間剥離力とは、繊維材料とゴムとの接着力を示すもので、2ブライの処理コードを平行ブライ(コード密度36ユンド/2.54 cm)として配合ゴム中に埋込み、加圧下で、150℃で30分間加熱し、両ブライを200 mm/分の引抜き速度で剥離させるに要する力をkg/2.54 cmで表わしたものである。

実施例1、比較例1~4

紡糸油剤中にエチレンジグリコール・ジグリシジル・エーテル及び該エチレンジグリコール・ジグリシジル・エーテルに対して10重量多のラ

タックス)1.70gとニポールLX-111(日本セオン社商品、52多水分散液、ポリブタジエンラタックス)13.0gを水240gに加え、充分攪拌した後、前記のレゾルシン・ホルムアルデヒド液(HF)を、ゆつくり攪拌しながら加え、次いでホルムアルデヒド溶液(37多)20gを添加し、ジフェニルメタン・ジエチレン炭素水分散液(25多分散液)80gを加えた後、20℃で48時間熟成して水性接着液を得た。

次いで、前記合糸コードをコンビュートリター処理機(C.A. リフラー社製タイヤコード処理機)を用いて、前記接着液中に浸漬通過させ、その後、100℃で120秒間乾燥させた後、240℃で更に120秒間熱処理した。

得られた処理コードを下記のエチレン・プロピレン系共重合体ゴム組成物を主成分とした配合糸加硫ゴム中に埋込み、加圧下で150℃で30分間加熱後、T接着力、ブライ間剥離力の測定を行つた。

未加硫ゴム配合組成

エスブレン 512	100 部
(住友化学工業社製品、エチレン プロピレン系共重合体ゴム)	
ソニツク R 1000	
(シエル石油社製品、ナフタン系 オイル)	50 部
メルカプトベンゾチアゾール	1.0 部
(促進剤)	
ジ- α -ブチルジチオカルバミン酸	2.0 部
亜鉛(促進剤)	
テトラメチルチニウラム	0.6 部
ジサルファイド(促進剤)	
ジエチルジチオカルバミン酸アルル	0.4 部
(促進剤)	
硫黄	1.5 部

尚、比較のため動柔油剤中、エポキシ化合物を添加しない以外は実施例 1 と同一条件で処理した場合を、比較例 1、後層成中、ジフェ

ニルメタン・ジエチレン炭素を添加しない以外は、実施例 1 と同一条件で処理した場合を、比較例 2、後層成中、ジフェニルメタン・ジエチレン炭素にかえて、ジフェニルメタン・ジイソシアネートのフェノールブロック体を添加した以外は実施例 1 と同一条件で処理した場合を比較例 3、又接着剤中のラタックス成分を、クロルスルホン化ポリエチレンラタックスに代替し、その他の条件は実施例 1 と同一条件で処理した場合を比較例 4 とし、それらの接着性能測定結果を実施例 1 の結果と対比して第 1 表に示した。

本発明の方法により処理して得られたコードが、比較例 1～4 の何れの場合よりも優れた接着性能を有していることは第 1 表から明らかである。

第 1 表

接着性能	T-接着力 (kg/cm)	ブライ間剥離力 kg/2.54cm
実施例 1	8.9	13.2
比較例 1	4.5	3.2
# 2	6.5	7.3
# 3	8.3	10.8
# 4	7.3	9.5

実施例 2～6、比較例 5、6

接着剤中のラタックス成分であるポリブタジエン・ラタックスとブタジエン・スチレン・ビニルピリジンラタックスとの混合比率を変えて、実施例 1 と同一条件で処理した。

得られた各処理コードを実施例 1 と同様、エチレン・プロピレン系共重合体ゴム組成物を主成分とした配合未加硫ゴム中に調込み、加圧下で、150℃にて 30 分間加硫後、T-接着

力及びブライ間剥離力を測定した。

その結果は、第 2 表に示す通りであるが、ポリブタジエンラタックス(BR)もしくは、スチレン・ブタジエン・ビニルピリジンラタックス(SBVP)の単独使用の場合には、接着力が低く(比較例 5、6)両者を混合使用することによつて接着力が著しく向上することが明らかである。

第 2 表

項目 実施例 No.	ラタックス比率		T-接着力 kg/cm	ブライ間剥離力 kg/2.54cm
	BR	SBVP		
比較例 5	100	0	6.7	6.9
実施例 2	80	20	7.5	7.8
# 3	70	30	8.0	9.3
# 4	60	40	10.3	12.0
# 5	50	50	10.4	12.7
# 6	40	60	10.5	13.7
# 7	20	80	10.8	13.2
# 8	10	90	9.0	11.0
比較例 6	0	100	7.5	10.3

1) BR: ポリブタジエン

2)BDVp : スチレン・ブタジエン・ビニルピ
リジン

実施例 9

実施例 1 において、接着剤のラテックス成分をニポール 2518FS 170g 及びニポール LX-111 130g にかえて、ニポール 2518FS 69g 及びニポール LX-112 (日本ゼオン社製品、40%水分分散液、スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス、スチレン成分の共重合割合 15 重量%) 276g を使用し、その他の条件は実施例 1 と同じにして処理を行ない、接着性の評価を行つた。その結果を第 3 表に示す。

第 3 表

接着性能	T-接着力 (kg/cm)	ブライ開剥離力 (kg/2.54cm)
実施例 9	9.2	13.2

第 3 表からも明らかなように、実施例 1 と同様、極めて優れた接着力が得られる。

比較例 7

実施例 1 において、エチレングリコール・ジグリシジル・エーテルによる処理を行わず、更に、ジフェニルメタンジエチレン炭素にかえて、2,6-ビス(2',4'-ジヒドロキシーフェニル)-4-クロロフェノール(20%規定アンモニア溶液)100gを加えた接着剤を使用し、その他の条件は実施例 1 と同じにして処理を行ない、接着性の評価を行つたところ、T-接着力は 6.5 kg/cm で、接着性が不良であつた。

特許出願人 帝人株式会社
代理人 伊理士 前 田 純 博

